

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234190

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 25/08				
1/08	B	7016-4F		
7/02		9267-4F		
27/30	D	8115-4F		
F 1 6 L 11/04		7123-3 J		
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 21 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平4-209014

(22)出願日 平成4年(1992)8月5日

(71)出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

(72)発明者 小玉 勉

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海

ゴム工業株式会社内

(72)発明者 加藤 和宏

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海

ゴム工業株式会社内

(72)発明者 大海 栄一

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海

ゴム工業株式会社内

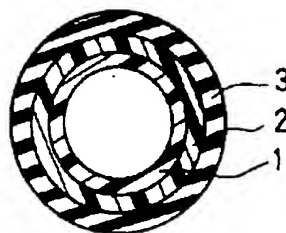
(74)代理人 弁理士 西藤 征彦

(54)【発明の名称】 自動車燃料配管用ホース

(57)【要約】

【目的】 耐サワーガソリン性、耐ガソリン透過性、耐火災性等の性能に優れ、しかも低コストで煩雑な工程を経由せずに得られる自動車燃料配管用ホースを提供する。

【構成】 フッ素系樹脂によって内層1が形成され、上記内層1の外周に上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂を用いて中間層2が形成され、さらに上記中間層2の外周にゴム弾性材を用いて外層3が形成されている。



1: 内層
2: 中間層
3: 外層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内層と、上記内層の外周に形成された中間層と、上記中間層の外周に形成された外層とを備えた自動車燃料配管用ホースであって、上記内層がフッ素系樹脂によって形成され、上記中間層がフッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成され、上記外層がゴム弾性材によって形成されていることを特徴とする自動車燃料配管用ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ガソリン等の液体および気体等の配管用に用いられる自動車燃料配管用ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から、自動車等において使用される燃料配管自身として、あるいはその連結用として用いられる燃料配管用ホースには、種々の材料およびこれを用いて得られる様々な構造を有するものが使用されている。例えば、(A) フッ素ゴム(FKM)を用いて形成される最内層の外周に、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-アクリルグリシジルエーテルの三元共重合体(ECO)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム(CSM)等のゴム材料からなる中間層が形成され、上記中間層の外周に、ECOまたはCSMからなる最外層が形成され、しかも上記中間層と最外層との間に補強糸の編組による補強層が形成されたホースがあげられる。

【0003】 一方、上記(A)のホースの他に、(B) フッ素樹脂からなる最内層の外周に、ゴム材料からなる中間層が形成され、さらに上記中間層の外周に、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)等のゴム材料からなる最外層が形成された都市ガス等のガスの輸送用ホースが提案されている(特開昭62-171581号公報)。上記ホースは、例えば液化天然ガス(LPG)の輸送用として用いられ、使用時に高圧となることから、耐圧性を向上させるために上記中間層と最外層との間にブラスメッキワイヤーの補強層が形成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記(A)のホースは、自動車燃料配管用ホースとしての各種性能、例えば耐サワーガソリン性(ガソリンが高温で酸化されパーオキサイドを含むようになり、このサワーガソリンに対する耐性)、耐ガソリン透過性に優れてはいるが、①製造上、各層の肉厚が一定厚み以上必要であり、高価なフッ素ゴムを多く使用することになりコストが高くなる、②押出成形-編組-押出成形-加硫という煩雑な工程を経由しなければならない等の問題を有している。また、上記(B)のホースは、ガス用であるが、これを例えば自動車の燃料配管用ホースに用いると、中間層と最外層との間にワイヤーからなる補強層が形成さ

れているため、伝熱係数が大きくなり、例えば火災等が生じ、この火災により発生する熱がホース内を通過するガソリンに伝達し、その結果、引火爆発等が生じるとい

【0005】 この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐サワーガソリン性、耐ガソリン透過性、耐火災性等の性能に優れ、しかも低コストで煩雑な工程を経由せずに得られる自動車燃料配管用ホースの提供をその目的とする。

10 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、この発明の自動車燃料配管用ホースは、内層と、上記内層の外周に形成された中間層と、上記中間層の外周に形成された外層とを備えた自動車燃料配管用ホースであって、上記内層がフッ素系樹脂によって形成され、上記中間層がフッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成され、上記外層がゴム弾性材によって形成されているという構成をとる。

【0007】

20 【作用】 すなわち、本発明者らは、燃料配管用ホースとして要求される性能を低下させることなく、コストを低く抑えるために一連の研究を重ねた。その結果、フッ素系樹脂によって内層を形成し、上記内層の外周に上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂を用いて中間層を形成し、さらに上記中間層の外周にゴム弾性材を用いて外層を形成すると、フッ素系樹脂を薄肉形成しても上記中間層にフッ素系樹脂以外の合成樹脂を用いることで、耐圧性等の強度を確保することができ、高価なフッ素系樹脂の使用量を低減することができる。したがって、低コスト化が図られ、各層の押出工程のみの連続製造工程で作製されるため煩雑な工程を必要としなくなる。

【0008】 つぎに、この発明を詳しく説明する。

30 【0009】 この発明の自動車燃料配管用ホースは、フッ素系樹脂で内層を形成し、上記内層の外周にフッ素系樹脂以外の合成樹脂で中間層を形成し、上記中間層の外周にゴム弾性材で外層を形成して得られる。

【0010】 上記内層の形成材料としては、フッ素系樹脂が用いられる。上記フッ素系樹脂としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体(ECTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(FEP)、フッ化アルコキシエチレン樹脂(PFA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(ETFE)等があげられる。

40 【0011】 上記中間層の形成材料には、上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂が用いられ、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂があげられる。上記ポリアミド

樹脂としては、脂肪族系、芳香族系等特に限定するものではなく、従来公知のものがあげられ、ラクタムの重合物、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合物およびこれらの共重合体およびブレンド物等があげられる。具体的には、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11またはナイロン12とナイロン666のブレンド体等を用いるのが好適である。

【0012】また、上記ポリエステル系樹脂は、従来公知の方法、すなわち、多価アルコールと多塩基酸との縮合重合体により形成される。通常、ジオールとジカルボン酸を縮合重合することにより得られる。

【0013】上記ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、キシリレングリコール、ヘキサヒドロキシリレングリコール、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等があげられる。

【0014】また、上記ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニレンエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘキサデセン二酸、オクタデカン二酸、オクタデセン二酸、エイコサン二酸、エイコセン二酸、1,10-ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等があげられる。

【0015】なかでも、上記1,4-ブタンジオールとテレフタル酸の縮合重合体であるポリブチレンテレフタレートが好適に用いられる。

【0016】上記外層の形成材料としては、ECO、CSM、ゴム状塩素化ポリエチレン(CPE)、アクリルゴム(ACM)、クロロブレンゴム(CR)、NBR-塩化ビニル樹脂(PVC)の混合物、EPDM、イソブチレン-イソブレンゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム等があげられる。

【0017】この発明の自動車燃料配管用ホースは、上記各原料を用いて例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、まず、フッ素系樹脂を用いてマンドレル上に押出成形機から押し出して内層管状体を得る。つぎに、上記内層管状体の外周面に、フッ素系樹脂以外の合成樹脂を押し出して中間層を形成する。そして、上記中間層の外周に、ゴム弾性材を押し出すことにより外層を形成し、ついで加熱加硫によって一体化してマンドレルを抜き取ることにより、3層構造の自動車燃料配管用ホースを製造することができる。なお、上記マンドレルは用いなくてもよい。また、上記3層構造を同時に押し出して形成してもよい。この場合の加硫条件は、通常、温度150~160℃、時間30~60分に

設定される。

【0018】このようにして得られる自動車燃料配管用ホースを図1に示す。図において、1はフッ素系樹脂からなる内層、2はフッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層、3はゴム弾性材からなる外層を示している。そして、この発明の自動車燃料配管用ホースにおいて、各層の厚みは、内層1が50μm~0.5mmの範囲内、中間層2が0.6~1.2mmの範囲内に、そして外層3が0.5~5mmの範囲内に設定することが好ましい。特に好ましくは、内層1は0.2±0.1mm、中間層2は0.8±0.2mm、外層3は2±1mmである。このように、フッ素系樹脂を用いて形成される内層1の厚みを薄肉に形成することにより低コスト化が実現される。しかも、内層1の厚みを薄肉に形成しても、フッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層2によって高強度を付与することができる。

【0019】また、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、図2に示すように、上記フッ素系樹脂によって形成される内層1と、フッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成される中間層2との間に、接着層4が形成されたものがあげられる。このように接着層4を形成することで、内層1と中間層2の両者の接着性の向上が図られる。上記接着層形成材料としては、フッ素系樹脂とポリアミド系樹脂とのブレンド材料等があげられる。そして、上記接着層4は、一般に、内層1を形成したあとに、上記接着層形成材料を塗布することにより形成される。また、内層1、接着層4、中間層2は同時に押し出して形成してもよい。

【0020】さらに、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、得られる自動車燃料配管用ホースの強度の向上のために、図3に示すように、フッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成される中間層2と、ゴム弾性材料からなる外層3との間に、補強糸の編組からなる補強層5が形成されたものがあげられる。上記補強層5は、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維等の合成繊維や綿繊維等の天然繊維を主体とする糸のブレード編みやスパイラル編み等によって形成される。

【0021】そして、図4に示すように、上記内層1と中間層2との間に接着層4が設けられ、かつ上記中間層2とゴム弾性材からなる外層3との間に上記補強層5が設けられたものがあげられる。上記接着層4および補強層5の形成材料および層形成方法は、上記と同様である。

【0022】また、上記接着層4の形成により内層1と中間層2との接着性を向上させる以外に、例えば内層1を形成した後、内層1表面に接着処理を施してもよい。上記接着処理としては、火炎処理、コロナ処理、スパッタリング処理、フッ素を除去して表面を活性化させるNa処理等があげられる。

【0023】

【発明の効果】以上のように、この発明の自動車燃料配管用ホースは、フッ素系樹脂からなる内層と、上記内層の外周に形成されるフッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層と、上記中間層の外周に形成されるゴム弾性材からなる外層とを備えている。このため、耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性、強度等に優れている。しかも、上記形成材料からなる中間層によって全体の強度を保持することが可能となり、耐火炎性に優れ、かつ高価なフッ素系樹脂の使用量を抑制することができる。したがって、低コスト化が実現する。さらに、構成が簡単であり、煩雑な工程を経由する必要がなく、より高価な原*

*料の使用量抑制と相俟って一層の低コスト化が実現する。

【0024】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0025】

【実施例1、2】下記の表1に示す材料を用い、前記の製法に従って目的とする3層構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0026】

【表1】

		実施例1	実施例2
内層	材質	PVDF	CTFE
	厚み (mm)	0.2	0.1
中間層	材質	ナイロン12	ポリブチレン テレフタレート
	厚み (mm)	0.8	1.0
外層	材質	ECO	CSM
	厚み (mm)	2.0	2.0

【0027】

【実施例3】内層と中間層との間に、フッ素系樹脂（PVDF）とナイロンとの混合物からなる接着剤を用いて従来公知の方法により接着層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして図2に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0028】

【実施例4】中間層と外層との間に、ナイロン糸を用いてスパイラル編みによる補強層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして図3に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0029】

【実施例5】内層と中間層との間に、フッ素系樹脂（PVDF）とナイロンとの混合物からなる接着剤を用いて従来公知の方法により接着層を形成し、ついで中間層と外層との間に、ナイロン糸を用いてスパイラル編みによる繊維補強層をそれぞれ形成した。それ以外は実施例1と同様にして図4に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0030】

【比較例】下記の表2に示す材料を用いた。そして、下記の材料のうち最内層形成材料および中間層形成材料を用いて押出機によって2層を同時に押出しながら2層構

造を作製し、さらに上記2層中間層の外周にプラスメッキワイヤーからなる補強層を従来公知の方法により形成した。ついで、補強層の外周に下記の表2に示す材料を用いて最外層を形成した。このようにしてホースを得た。

【0031】

【表2】

		比較例
最内層	材質	フッ素樹脂
	厚み (mm)	0.2
中間層	材質	EPDM
	厚み (mm)	1.0
補強層	材質	ブラスメッキワイヤー
	厚み (mm)	0.4~0.6
最外層	材質	CSM
	厚み (mm)	1.5

【0032】このようにして得られた実施例1~5品および比較例品のホースについて、破裂圧力、耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性、耐火災性について測定、評価した。その結果を下記の表3~表4に示す。なお、上記特性は下記の評価方法にしたがって測定した。

【0033】〔破裂圧力〕ホースが破裂するまで連続加圧（水圧）を行い、ホースが破裂またはピンホールによる漏れの発生までの最高圧力を測定した。

【0034】〔耐ガソリン透過性〕試験用ガソリンと、*

*試験用ガソリンとメタノールを50:50（容量比）の割合で混合した混合ガソリンの2種類を準備した。そして、これらを各ホース内に封入し、40℃の温度下に放置して、その重量減少量（ $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ）を測定した。一方、実施例品および比較例品のホースと同一内径で、内層がフッ素系ゴム（FKM）、中間層がECOで、上記中間層の外周にECOからなる最外層が形成され、かつ上記中間層と最外層との間に補強糸からなる補強層が形成された従来のホースを用いて上記と同様の測定をした。そして、上記従来のホースの測定値を1とし、これを基準に上記実施例品および比較例品のホースの耐ガソリン透過性を表示した。

【0035】〔耐サワーガソリン性〕ホースの中をサワーガソリンを循環させ、ホース内面に発生するクラック等の異常を確認した。条件は、温度40~60℃、循環圧力は25 kgf/cm^2 であった。その結果、全く異常が確認されなかったものを◎、ほとんど異常が確認されなかったものを○、異常が確認されたものを×とした。

【0036】〔耐火災性〕3~4 kgf/cm^2 にエアを加圧したホースに700~800℃の火炎を接炎してからパーストするまでの時間を測定した。そして、その結果、従来のものよりも長かった○、従来と同等のものを×とした。

【0037】

【表3】

		実施例		
		1	2	3
破壊圧力 (kgf/cm^2)		80~100	100~120	80~100
耐ガソリン透過性	試験用ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
	混合ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
耐サワーガソリン性		◎	◎	◎
耐火災性		○	○	○

【0038】

【表4】

		実 施 例		比 較 例
		4	5	
破壊圧力 (kgf/cm ²)		200以上	200以上	200以上
耐ガソリン透過性	試験用ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
	混合ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
耐サワーガソリン性		◎	◎	◎
耐火災性		○	○	×

【0039】上記表3の結果から、比較例品は耐火災性に劣っていることがわかる。これに対して、実施例品はいずれも耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性および耐火災性に対して優れた性能を有していることがわかる。しかも、最内層であるフッ素系樹脂の厚みが薄いま

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の自動車燃料配管用ホースを示す断面図である。

【図2】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成を示す断面図である。

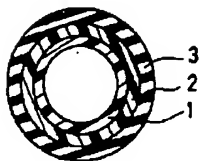
【図3】この発明の自動車燃料配管用ホースのさらに他の構成を示す断面図である。

【図4】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成を示す断面図である。

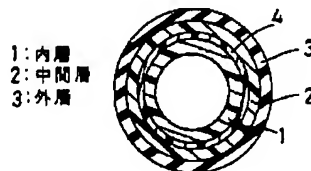
【符号の説明】

- 1 内層
- 2 中間層
- 3 外層

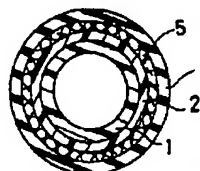
【図1】



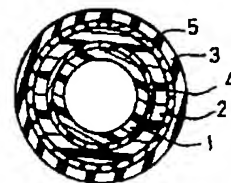
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成4年8月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ガソリン等の液体および気体等の配管用に用いられる自動車燃料配管用ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、自動車等において使用される燃料配管自身として、あるいはその連結用として用いられる燃料配管用ホースには、種々の材料およびこれを用いて得られる様々な構造を有するものが使用されている。例えば、(A) フッ素ゴム (FKM) を用いて形成される最内層の外周に、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテルの三元共重合体 (ECO)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム (CSM) 等のゴム材料からなる中間層が形成され、上記中間層の外周に、ECOまたはCSMからなる最外層が形成され、しかも上記中間層と最外層との間に補強糸の編組による

補強層が形成されたホースがあげられる。

【0003】一方、上記(A)のホースの他に、(B)フッ素樹脂からなる最内層の外周に、ゴム材料からなる中間層が形成され、さらに上記中間層の外周に、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPM)等のゴム材料からなる最外層が形成された都市ガス等のガスの輸送用ホースが提案されている(特開昭62-171581号公報)。上記ホースは、例えば液化天然ガス(LPG)の輸送用として用いられ、使用時に高圧となることから、耐圧性を向上させるために上記中間層と最外層との間にプラスメッキワイヤーの補強層が形成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(A)のホースは、自動車燃料配管用ホースとしての各種性能、例えば耐サワーガソリン性(ガソリンが高温で酸化されパーオキサイドを含むようになり、このサワーガソリンに対する耐性)、耐ガソリン透過性に優れてはいるが、①製造上、各層の肉厚が一定厚み以上必要であり、高価なフッ素ゴムを多く使用することになりコストが高くなる、②押出成形-編組-押出成形-加硫という煩雑な工程を経由しなければならない等の問題を有している。また、上記(B)のホースは、ガス用であるが、これを例えば自動車の燃料配管用ホースに用いると、中間層と最外層との間にワイヤーからなる補強層が形成されているため、伝熱係数が大きくなり、例えば火災等が生じ、この火災により発生する熱がホース内を通過するガソリンに伝達し、その結果、引火爆発等が生じるといふ問題を有している。

【0005】この発明は、このような事情に鑑みなされもので、耐サワーガソリン性、耐ガソリン透過性、耐火災性等の性能に優れ、しかも低コストで煩雑な工程を経由せず得られる自動車燃料配管用ホースの提供をその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明の自動車燃料配管用ホースは、内層と、上記内層の外周に形成された中間層と、上記中間層の外周に形成された外層とを備えた自動車燃料配管用ホースであって、上記内層がフッ素系樹脂によって形成され、上記中間層がフッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成され、上記外層がゴム弾性材によって形成されているという構成をとる。

【0007】

【作用】すなわち、本発明者らは、燃料配管用ホースとして要求される性能を低下させることなく、コストを低く抑えるために一連の研究を重ねた。その結果、フッ素系樹脂によって内層を形成し、上記内層の外周に上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂を用いて中間層を形成し、さらに上記中間層の外周にゴム弾性材を用いて外層を形成すると、フッ素系樹脂を薄肉形成しても上記中間層にフ

ッ素系樹脂以外の合成樹脂を用いることで、耐圧性等の強度を確保することができ、高価なフッ素系樹脂の使用量を低減することができる。したがって、低コスト化が図られ、各層の押出工程のみの連続製造工程で作製されるため煩雑な工程を必要としなくなる。

【0008】つぎに、この発明を詳しく説明する。

【0009】この発明の自動車燃料配管用ホースは、フッ素系樹脂で内層を形成し、上記内層の外周にフッ素系樹脂以外の合成樹脂で中間層を形成し、上記中間層の外周にゴム弾性材で外層を形成して得られる。

【0010】上記内層の形成材料としては、フッ素系樹脂が用いられる。上記フッ素系樹脂としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体(ECTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(FEP)、フッ化アルコキシエチレン樹脂(PFA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(ETFE)等があげられる。

【0011】上記中間層の形成材料には、上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂が用いられ、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂があげられる。上記ポリアミド樹脂としては、脂肪族系、芳香族系等特に限定するものではなく、従来公知のものがあげられ、ラクタムの重合物、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合物およびこれらの共重合体およびブレンド物等があげられる。具体的には、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11またはナイロン12とナイロン666のブレンド体等を用いるのが好適である。

【0012】また、上記ポリエステル系樹脂は、従来公知の方法、すなわち、多価アルコールと多塩基酸との縮合重合体により形成される。通常、ジオールとジカルボン酸を縮合重合することにより得られる。

【0013】上記ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、キシリレングリコール、ヘキサヒドロキシリレングリコール、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等があげられる。

【0014】また、上記ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニレンエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘキサデセン二酸、オクタデカン二酸、オクタデセン二酸、エイコサン二酸、エイコセ

ン二酸、1,10-ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等があげられる。

【0015】なかでも、上記1,4-ブタンジオールとテレフタル酸の縮合重合体であるポリブチレンテレフタレートが好適に用いられる。

【0016】上記外層の形成材料としては、ECO、CSM、ゴム状塩素化ポリエチレン(CPE)、アクリルゴム(ACM)、クロロブレンゴム(CR)、NBR-塩化ビニル樹脂(PVC)の混合物、EPDM、イソブチレン-イソブレンゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム等があげられる。

【0017】この発明の自動車燃料配管用ホースは、上記各原料を用いて例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、まず、フッ素系樹脂を用いてマンドレル上に押出成形機から押し出して内層管状体を得る。つぎに、上記内層管状体の外周面に、フッ素系樹脂以外の合成樹脂を押し出して中間層を形成する。そして、上記中間層の外周に、ゴム弾性材を押し出すことにより外層を形成し、ついで加熱加硫によって一体化してマンドレルを抜き取ることにより、3層構造の自動車燃料配管用ホースを製造することができる。なお、上記マンドレルは用いなくてもよい。また、上記3層構造を同時に押し出して形成してもよい。この場合の加硫条件は、通常、温度150～160℃、時間30～60分に設定される。

【0018】このようにして得られる自動車燃料配管用ホースを図1に示す。図において、1はフッ素系樹脂からなる内層、2はフッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層、3はゴム弾性材からなる外層を示している。そして、この発明の自動車燃料配管用ホースにおいて、各層の厚みは、内層1が50μm～0.5mmの範囲内、中間層2が0.6～1.2mmの範囲内に、そして外層3が0.5～5mmの範囲内に設定することが好ましい。特に好ましくは、内層1は0.2±0.1mm、中間層2は0.8±0.2mm、外層3は2±1mmである。このように、フッ素系樹脂を用いて形成される内層1の厚みを薄肉に形成することにより低コスト化が実現される。しかも、内層1の厚みを薄肉に形成しても、フッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層2によって高強度を付与することができる。

【0019】また、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、図2に示すように、上記フッ素系樹脂によって形成される内層1と、フッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成される中間層2との間に、接着層4が形成されたものがあげられる。このように接着層4を形成することで、内層1と中間層2の両者の接着性の向上が図られる。上記接着層形成材料としては、フッ素系樹脂とポリアミド系樹脂とのブレンド材料等があげられ

る。そして、上記接着層4は、一般に、内層1を形成したあとに、上記接着層形成材料を塗布することにより形成される。また、内層1、接着層4、中間層2は同時に押し出して形成してもよい。

【0020】さらに、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、得られる自動車燃料配管用ホースの強度の向上のために、図3に示すように、フッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成される中間層2と、ゴム弾性材からなる外層3との間に、補強糸の編組からなる補強層5が形成されたものがあげられる。上記補強層5は、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維等の合成繊維や綿繊維等の天然繊維を主体とする糸のブレード編みやスパイラル編み等によって形成される。

【0021】そして、図4に示すように、上記内層1と中間層2との間に接着層4が設けられ、かつ上記中間層2とゴム弾性材からなる外層3との間に上記補強層5が設けられたものがあげられる。上記接着層4および補強層5の形成材料および層形成方法は、上記と同様である。

【0022】また、上記接着層4の形成により内層1と中間層2との接着性を向上させる以外に、例えば内層1を形成した後、内層1表面に接着処理を施してもよい。上記接着処理としては、火炎処理、コロナ処理、スパッタリング処理、フッ素を除去して表面を活性化させるNa処理等があげられる。

【0023】

【発明の効果】以上のように、この発明の自動車燃料配管用ホースは、フッ素系樹脂からなる内層と、上記内層の外周に形成されるフッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層と、上記中間層の外周に形成されるゴム弾性材からなる外層とを備えている。このため、耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性、強度等に優れている。しかも、上記形成材料からなる中間層によって全体の強度を保持することが可能となり、耐火災性に優れ、かつ高価なフッ素系樹脂の使用量を抑制することができる。したがって、低コスト化が実現する。さらに、構成が簡単であり、煩雑な工程を経由する必要がなく、より高価な原料の使用量抑制と相俟って一層の低コスト化が実現する。

【0024】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0025】

【実施例1,2】下記の表1に示す材料を用い、前記の製法に従って目的とする3層構造の自動車燃料配管用ホース(内径6mm)を作製した。

【0026】

【表1】

		実施例1	実施例2
内層	材質	PVDF	CTFE
	厚み (mm)	0.2	0.1
中間層	材質	ナイロン12	ポリブチレン テレフタレート
	厚み (mm)	0.8	1.0
外層	材質	ECO	CSM
	厚み (mm)	2.0	2.0

【0027】

【実施例3】内層と中間層との間に、フッ素系樹脂（PVDF）とナイロンとの混合物からなる接着剤を用いて従来公知の方法により接着層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして図2に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0028】

【実施例4】中間層と外層との間に、ナイロン糸を用いてスパイラル編みによる補強層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして図3に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0029】

【実施例5】内層と中間層との間に、フッ素系樹脂（PVDF）とナイロンとの混合物からなる接着剤を用いて従来公知の方法により接着層を形成し、ついで中間層と外層との間に、ナイロン糸を用いてスパイラル編みによる繊維補強層をそれぞれ形成した。それ以外は実施例1と同様にして図4に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0030】

【比較例】下記の表2に示す材料を用いた。そして、下記の材料のうち最内層形成材料および中間層形成材料を用いて押出機によって2層を同時に押出しながら2層構造を作製し、さらに上記2層中間層の外周にプラスメッキワイヤーからなる補強層を従来公知の方法により形成した。ついで、補強層の外周に下記の表2に示す材料を用いて最外層を形成した。このようにしてホースを得た。

【0031】

【表2】

		比較例
最内層	材質	フッ素樹脂
	厚み (mm)	0.2
中間層	材質	EPDM
	厚み (mm)	1.0
補強層	材質	プラスメッキワイヤー
	厚み (mm)	0.4~0.6
最外層	材質	CSM
	厚み (mm)	1.5

【0032】このようにして得られた実施例1~5品および比較例品のホースについて、破裂圧力、耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性、耐火炎性について測定、評価した。その結果を下記の表3~表4に示す。なお、上記特性は下記の評価方法にしたがって測定した。

【0033】〔破裂圧力〕ホースが破裂するまで連続加圧（水圧）を行い、ホースが破裂またはピンホールによる漏れの発生までの最高圧力を測定した。

【0034】〔耐ガソリン透過性〕試験用ガソリンと、試験用ガソリンとメタノールを50:50（容量比）の割合で混合した混合ガソリンの2種類を準備した。そして、これらを各ホース内に封入し、40℃の温度下に放置して、その重量減少量（g/m²・day）を測定した。一方、実施例品および比較例品のホースと同一内径で、内層がフッ素系ゴム（FKM）、中間層がECO

で、上記中間層の外周にECOからなる最外層が形成され、かつ上記中間層と最外層との間に補強糸からなる補強層が形成された従来のホースを用いて上記と同様の測定をした。そして、上記従来のホースの測定値を1とし、これを基準に上記実施例品および比較例品のホースの耐ガソリン透過性を表示した。

【0035】〔耐サワーガソリン性〕ホースの中をサワーガソリンを循環させ、ホース内面に発生するクラック等の異常を確認した。条件は、温度40～60℃、循環圧力は2.5kgf/cm²であった。その結果、全く*

*異常が確認されなかったものを◎、ほとんど異常が確認されなかったものを○、異常が確認されたものを×とした。

【0036】〔耐火災性〕3～4kgf/cm²にエアを加圧したホースに700～800℃の火炎を接炎してからバーストするまでの時間を測定した。そして、その結果、従来のものよりも長かったものを○、従来と同等のものを×とした。

【0037】

【表3】

		実 施 例		
		1	2	3
破壊圧力 (kgf/cm ²)		80～100	100～120	80～100
耐ガソリン 透過性	試験用ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
	混合ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
耐サワーガソリン性		◎	◎	◎
耐火災性		○	○	○

【0038】

※ ※【表4】

		実 施 例		比 較 例
		4	5	
破壊圧力 (kgf/cm ²)		200以上	200以上	200以上
耐ガソリン 透過性 *	試験用ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
	混合ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
耐サワーガソリン性		◎	◎	◎
耐火災性		○	○	×

【0039】上記表3の結果から、比較例品は耐火災性に劣っていることがわかる。これに対して、実施例品はいずれも耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性および耐火災性に対して優れた性能を有していることがわかる。しかも、最内層であるフッ素系樹脂の厚みが薄いままで上記のような良好な性能を有しており、高価なフッ素系樹脂の使用量を抑制することでき、低コスト化を図ることが可能となる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の自動車燃料配管用ホースを示す断面図である。

【図2】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成を示す断面図である。

【図3】この発明の自動車燃料配管用ホースのさらに他の構成を示す断面図である。

【図4】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成*

*を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 内層
- 2 中間層
- 3 外層

【手続補正書】

【提出日】平成4年8月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、自動車燃料配管用ホースに関するものある。

【0002】

【従来の技術】従来から、自動車等において使用される燃料配管自身として、あるいはその連結用として用いられる燃料配管用ホースには、種々の材料およびこれを用いて得られる様々な構造を有するものが使用されている。例えば、ポリアミド樹脂単層で構成されたホースや、フッ素系樹脂層の外周にワイヤーのブレード編みによる補強層が形成されたホースが知られている。

【発明が解決しようとする課題】

【0003】上記ポリアミド樹脂単層で構成されたホースは、高温によりパーオキサイドが発生したガソリンに対する耐性（以下「耐サワーガソリン性」と略す）、耐ガソリン透過性（アルコール混合ガソリンも含む）、配管時に他のホースとの接触による摩擦に対する耐性（以下「耐干渉性」と略す）、自動車走行時の石跳ね等物理的衝撃に対する耐性（以下「耐衝撃性」と略す）の問題を有している。さらに、上記ポリアミド樹脂単層のホースは、ガソリン等の燃料液とホース内壁との摩擦による静電気が生じホース内壁が帯電する。そして、一定以上の電圧になるとホースと車体等の金属部分との間においてスパークし、その火花によりホースに穴が生じる、あるいはその火花が燃料に引火する恐れがあるという耐発火性の問題も有している。

【0004】一方、上記フッ素系樹脂層の外周にワイヤーのブレード編みによる補強層が形成されたホースは、そのフッ素系樹脂層が耐サワーガソリン性、耐ガソリン透過性を備え、しかもその外周にはワイヤーのブレード編みによる補強層が形成されているため良好な耐干渉性および耐衝撃性を有している。しかしながら、上記最内層がフッ素系樹脂のホースは、上記ポリアミド樹脂単層のホースの場合と同様に耐発火性の問題を有している。

【0005】この発明は、このような事情に鑑みなされ

たもので、耐サワーガソリン性、耐ガソリン透過性、耐干渉性、耐衝撃性はもちろん、耐発火性に優れた自動車燃料配管用ホースを提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】上記目的を達成するために、この発明の自動車燃料配管用ホースは、合成樹脂製最内層を備え、上記合成樹脂製最内層が導電性を付与されているという構成をとる。

【作用】

【0007】すなわち、本発明者らは、自動車燃料配管用ホースのスパークの原因であるホース内壁の帯電を防ぐ手段について研究を重ねた結果、燃料と接触するホースの最内層に導電性が付与されると、燃料とホース内壁との摩擦により発生する静電気は常にそのホースの両端部から逃れるため、ホース内壁は帯電せず、その結果、静電気によるスパークが発生しないことを見出し、この発明に到達した。

【0008】つぎに、この発明を詳しく説明する。

【0009】この発明の自動車燃料配管用ホースは、合成樹脂製最内層を備えたものであって、しかも上記合成樹脂製最内層が導電性を付与されている。例えば、導電性が付与されたフッ素系樹脂で形成された最内層、その外周を上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂で形成された中間層、さらにその中間層の外周をゴム弾性材で形成された外層の三層で構成された自動車燃料配管用ホースがあげられる。

【0010】上記導電性が付与されたフッ素系樹脂は、例えば導電剤が分散されることにより得られ、体積抵抗率が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となるように設定される。上記フッ素系樹脂としては、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（CTFE）、エチレンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体（ECTFE）、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体（ETFE）、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体（FEP）、フッ化アルコキシエチレン樹脂（PFA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等があげられる。また、上記導電剤としては、カーボンブラック、微細なステンレス繊維等があげられる。

【0011】上記中間層の形成材料としては、フッ素系樹脂以外の合成樹脂が用いられ、具体的にはポリアミド樹脂あるいはポリエステル系樹脂が用いられる。上記ポ

リアミド樹脂としては、脂肪族系、芳香族系等特に限定するものではなく、従来公知のものがあげられ、ラクタムの重合体、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合体およびこれらの共重合体およびブレンド物等があげられる。具体的には、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11またはナイロン12とナイロン66のブレンド体等を用いるのが好適である。

【0012】また、上記ポリエステル系樹脂は、従来公知の方法、すなわち、多価アルコールと多塩基酸との縮合重合により形成される。通常、ジオールとジカルボン酸を縮合重合することにより得られる。

【0013】上記ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、キシリレングリコール、ヘキサヒドロキシリレングリコール、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等があげられる。

【0014】また、上記ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニレンエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘキサデセン二酸、オクタデカン二酸、オクタデセン二酸、エイコサン二酸、エイコセン二酸、1,10-ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等があげられる。

【0015】なかでも、上記1,4-ブタンジオールとテレフタル酸の縮合重合体であるポリブチレンテレフタレートを用いることが好ましい。

【0016】上記外層の形成材料としては、ECO、CSM、ゴム状塩素化ポリエチレン(CPE)、アクリルゴム(ACM)、クロロブレンゴム(CR)、NBR-塩化ビニル樹脂(PVC)の混合物、EPDM、イソブチレン-イソブレンゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム等があげられる。

【0017】この発明の自動車燃料用配管ホースは、上記各原料を用いて例えばつぎのようにして製造することができる。まず、フッ素系樹脂に導電剤を配合し、混合する。ついで、上記フッ素系樹脂をマンドレル上に押出成形機から押し出して最内層管状体を得る。つぎに、上記最内層管状体の外周面に、ポリアミド樹脂もしくはポリエステル系樹脂を押し出して中間層を形成する。そして、上記中間層の外周面に、ゴム弾性材を押し出すことにより外層を形成し、ついで加熱加硫によって一体化してマンドレルを抜き取ることにより、三層構造の自動車燃料配管用ホースを製造することができる。なお、上記マンドレルは用いなくてもよい。また、上記三層を同時に押し出し形成してもよい。この場合の加硫条件は、通

常、温度150~160℃、時間30~60分に設定される。また、上記導電剤の配合量は、前記のように体積抵抗率が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となるように設定することが好ましく、フッ素系樹脂100重量部(以下「部」と略す)に対して導電剤を8~16部に設定することが好ましい。

【0018】このようにして得られる自動車燃料配管用ホースを図1に示す。図において、1は導電剤が分散された体積抵抗率 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のフッ素系樹脂からなる最内層、2はポリアミド樹脂もしくはポリエステル系樹脂からなる中間層、3はゴム弾性材からなる外層を示している。そして、この発明の自動車燃料配管用ホースにおいて、各層の厚みは、最内層1が $50 \mu\text{m} \sim 0.5 \text{ mm}$ の範囲内、中間層2が $0.6 \sim 1.2 \text{ mm}$ の範囲内に、そして外層3が $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ の範囲内に設定することが好ましい。特に好ましくは、最内層1は $0.2 \pm 0.1 \text{ mm}$ 、中間層2は $0.8 \pm 0.2 \text{ mm}$ 、外層3は $2 \pm 1 \text{ mm}$ である。このように、高価なフッ素系樹脂を用いて形成される最内層1の厚みを薄肉に形成することにより低コスト化が実現される。しかも、最内層1の厚みを薄肉に形成しても、ポリアミド樹脂もしくはポリエステル系樹脂からなる中間層2およびゴム弾性材からなる外層3によって高強度を付与することができる。

【0019】このようにして得られる自動車燃料配管用ホースは、最内層1にフッ素系樹脂を用いることにより、耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性を備えることが可能である。そして、中間層2および外層3を設け、それぞれに上記形成材料を用いることによりホース全体の強度が向上し、耐干渉性、耐衝撃性も備えることが可能となり、しかも、このような三層構造をとることにより、高価なフッ素系樹脂により形成された最内層1を薄肉化することができ、低コスト化を図ることができる。さらに、このような三層構造は構成が簡単であり、煩雑な工程を経由する必要はなく、より一層の低コスト化が実現する。

【0020】また、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、図2に示すように、上記フッ素系樹脂によって形成される最内層1と、ポリアミド樹脂もしくはポリエステル系樹脂によって形成される中間層2との間に、接着層4が形成されたものがあげられる。このように接着層4を形成することで、最内層1と中間層2の両者の接着性の向上が図られる。上記接着層形成材料としては、フッ素系樹脂とポリアミド系樹脂とのブレンド材料等があげられる。そして、上記接着層4は、一般に、最内層1を形成したあとに、上記接着層形成材料を塗布することにより形成される。または、最内層1、接着層4、中間層2を同時に押し出すことによっても形成することができる。

【0021】さらに、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、得られる自動車燃料配管用ホース

の強度の向上のために、図3に示すように、ポリアミド樹脂もしくはポリエステル系樹脂によって形成される中間層2と、ゴム弾性材からなる外層3との間に、補強糸の編組からなる繊維補強層5が形成されたものがあげられる。上記繊維補強層5は、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維等の合成繊維や綿繊維等の天然繊維を主体とする糸のブレード編みやスパイラル編み等によって形成される。

【0022】そして、図4に示すように、上記最内層1と中間層2との間に接着層4が設けられ、かつ上記中間層2とゴム弾性材からなる外層3との間に上記繊維補強層5が設けられたものがあげられる。上記接着層4および繊維補強層5の形成材料および層形成方法は、上記と同様である。

【0023】また、上記接着層4の形成により最内層1と中間層2との接着性を向上させる以外に、例えば最内層1を形成した後、最内層1の外周面に接着処理を施してもよい。上記接着処理としては、火炎処理、コロナ処理、スパッタリング処理、フッ素を除去して表面を活性化させるNa処理等があげられる。

【0024】

【発明の効果】以上のように、この発明の自動車燃料配管用ホースは、導電性を付与した合成樹脂をその最内層に使用してなるものである。このため、ガソリン等の燃料液とホース内壁との摩擦により発生する静電気は常にそのホース両端部から逃れ、ホース内壁は帯電しないのでスパークの発生を防ぐことができる。したがって、この発明の自動車燃料配管用ホースは耐発火性に優れている。

【0025】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0026】

【実施例1～3】まず、導電剤としてカーボンブラックを用い、下記の表1、2に示す配合量でフッ素樹脂に配合した。ついで、下記の表1、2に示す材料により、前記の製法に従って目的とする三層構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0027】

【表1】

			実施例1	実施例2
最内層	材質		PVDF	PVDF
	カーボンブラック	種類	a * 2	b * 3
		配合量(部) * 1	12	8
	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		4.2×10^4	5.5×10^4
	厚み (mm)		0.2	0.2
中間層	材質		ナイロン12	ナイロン12
	厚み (mm)		0.8	0.8
外層	材質		ECO	ECO
	厚み (mm)		2.0	2.0

* 1 ; フッ素樹脂100部に対する配合量

* 2 ; 中級品

* 3 ; 高純度品

【0028】

【表2】

			実施例3
最 内 層	材質		CTFE
	カーボン ブラック	種類	b * 3
		配合量 (部) * 1	8
	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		3.8×10^4
	厚み (mm)		0.1
中 間 層	材質		ポリブチレン テレフタレート
	厚み (mm)		1.0
外 層	材質		ECO
	厚み (mm)		2.0

* 1, * 3 ; 表1と同じ

【0029】

【実施例4】最内層と中間層との間に、フッ素系樹脂 (PVDF) とナイロンとの混合物からなる接着剤を用*

*いて従来公知の方法により接着層を形成した。それ以外
は実施例1と同様にして図2に示す構造の自動車燃料配
管用ホース (内径6mm) を作成した。

【0030】

【実施例5】中間層と外層との間に、ナイロン糸を用い
てスパイラル編みによる繊維補強層を形成した。それ以
外は実施例1と同様にして図3に示す構造の自動車燃料
配管用ホース (内径6mm) を作成した。

【0031】

【実施例6】最内層と中間層との間に、フッ素系樹脂
(PVDF) とナイロンとの混合物からなる接着剤を用
いて従来公知の方法による接着層と、中間層と外層との
間に、ナイロン糸を用いてスパイラル編みによる繊維補
強層をそれぞれ形成した。それ以外は実施例1と同様に
して図4に示す構造の自動車燃料配管用ホース (内径6
mm) を作成した。

【0032】

【比較例1】下記の表3に示す材料を押出機により押出
しホースを作製した。

【0033】

【比較例2】下記の表3に示す材料を押出機により押出
し最内層を作成し、その外周にワイヤーのブレード編み
による補強層を従来公知の方法により形成した。このよ
うにしてホースを得た。

【0034】

【表3】

		比較例1	比較例2
最 内 層	材質	ナイロン	フッ素樹脂
	厚み (mm)	1.0	0.7
補 強 層	材質	_____	ワイヤーのブレード 編み
	厚み (mm)	_____	1.0

【0035】このようにして得られた実施例1~6およ
び比較例1, 2のホースについて、破裂圧力、耐ガソリ
ン透過性、耐サワーガソリン性、耐発火性について測
定、評価した。その結果を下記の表4~6に示す。な
お、上記特性は下記の評価方法にしたがって測定した。

【0036】〔破裂圧力〕ホースが破裂するまで連続加
圧 (水圧) を行い、ホースが破裂またはピンホールによ
る漏れの発生までの最高圧力を測定した。

【0037】〔耐ガソリン透過性〕試験用ガソリンと、
試験用ガソリンとメタノールを50:50 (容積比) の
割合で混合した混合ガソリンの2種類を準備した。そし

て、これらを各ホース内に封入し、40℃の温度下に放
置して、その重量減少量 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$) を測定し
た。一方、実施例品および比較例品のホースと同一内径
で、最内層がフッ素系ゴム (FKM)、中間層がECO
で、上記中間層の外周にECOからなる外層が形成さ
れ、かつ上記中間層と外層との間に補強糸からなる補強
層が形成された従来のホースを用いて上記と同様の測定
をした。そして、上記従来のホースの測定値を1とし、
これを基準に上記実施例品および比較例品のホースの耐
ガソリン透過性を表示した。

【0038】〔耐サワーガソリン性〕ホースの中をサワ

ーガソリンを循環させ、ホース内面に発生するククラク等の異常を確認した。条件は、温度40～60℃、循環圧力は2.5kgf/cm²であった。その結果、全く異常が確認されなかったものを○、ほとんど異常が確認されなかったものを○、僅かに異常が確認されたものを△、異常が確認されたものを×とした。

*【0039】〔電気抵抗〕JIS(K-6911)に従い、体積抵抗率(Ω・cm)を測定した。

【0040】〔耐発火性〕ホースに30～50kVの電荷を与え、金属針を近づけ、スパーク現象を確認した。

【0041】

*【表4】

		実 施 例		
		1	2	3
破裂圧力 (kgf/cm ²)		80～100	80～100	100～ 120
耐透 ガ過 ソ性 リ ン	試験用ガソリン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
	混合ガソリン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
耐サワーガソリン性		○	○	○
体積抵抗率 (Ω・cm)		4.2× 10 ⁴	5.5× 10 ⁴	3.8× 10 ⁴
耐発火性		○	○	○

【0042】

※ ※【表5】

		実 施 例		
		4	5	6
破裂圧力 (kgf/cm ²)		80～100	100～ 200以上	100～ 200以上
耐透 ガ過 ソ性 リ ン	試験用ガソリン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
	混合ガソリン	0.5 以下	0.5 以下	0.5 以下
耐サワーガソリン性		○	○	○
体積抵抗率 (Ω・cm)		4.3× 10 ⁴	4.1× 10 ⁴	4.2× 10 ⁴
耐発火性		○	○	○

【0043】

【表6】

		比較例	
		1	2
破裂圧力 (kgf/cm ²)		80~100	200以上
耐透 ガ過 ソ性 リ ン	試験用ガソリン	0.5~1	0.5 以下
	混合ガソリン	10~15	0.5 以下
耐サワーガソリン性		△	◎
体積抵抗率 (Ω・cm)		1.4× 10 ¹⁴	1.5× 10 ¹⁵ 以上
耐発火性		×	×

【0044】上記表6の結果から、比較例品は耐発火性に劣っていることがわかる。これに対して上記表4および表5より、この発明の実施例品はいずれも耐ガソリン透過性および耐サワーガソリン性において優れた性能を有し、また、高強度を有しているため耐干渉性および耐衝撃性にも優れていることがわかる。さらに、ホース最内層が体積抵抗率10¹⁰Ω・cm以下の導電性が付与されたフッ素系樹脂で形成されているので、耐発火性においても優れた性能を備えている。しかも、最内層であるフッ素系樹脂を薄肉化しても上記のような良好な性能を有しており、高価なフッ素系樹脂の使用量を抑制することができ、低コスト化をはかることが可能となる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

*

*【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の自動車燃料配管用ホースの一実施例の構成を示す断面図である。

【図2】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の実施例の構成を示す断面図である。

【図3】この発明の自動車燃料配管用ホースのさらに他の実施例の構成を示す断面図である。

【図4】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の実施例の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 最内層
- 2 中間層
- 3 外層

【手続補正書】

【提出日】平成4年8月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ガソリン等の液体および気体等の配管用に用いられる自動車燃料配管用ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、自動車等において使用される燃料配管自身として、あるいはその連結用として用いられる燃料配管用ホースには、種々の材料およびこれを用いて得られる様々な構造を有するものが使用されている。例えば、(A)フッ素ゴム(FKM)を用いて形成される最内層の外周に、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテルの三元共重合体(ECO)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム(CSM)等のゴム材料からなる中間層が形成され、上記中間層の外

周に、ECOまたはCSMからなる最外層が形成され、しかも上記中間層と最外層との間に補強系の編組による補強層が形成されたホースがあげられる。

【0003】一方、上記(A)のホースの他に、(B)フッ素樹脂からなる最内層の外周に、ゴム材料からなる中間層が形成され、さらに上記中間層の外周に、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)等のゴム材料からなる最外層が形成された都市ガス等のガスの輸送用ホースが提案されている(特開昭62-171581号公報)。上記ホースは、例えば液化天然ガス(LPG)の輸送用として用いられ、使用時に高圧となることから、耐圧性を向上させるために上記中間層と最外層との間にブラスメッキワイヤーの補強層が形成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(A)のホースは、自動車燃料配管用ホースとしての各種性能、例えば耐サワーガソリン性(ガソリンが高温で酸化されパーオキサイドを含むようになり、このサワーガソリンに対する耐性)、耐ガソリン透過性に優れてはいるが、①製造上、各層の肉厚が一定厚み以上必要であり、高価なフッ素ゴムを多く使用することになりコストが高くなる、②押出成形-編組-押出成形-加硫という煩雑な工程を経由しなければならない等の問題を有している。また、上記(B)のホースは、ガス用であるが、これを例えば自動車の燃料配管用ホースに用いると、中間層と最外層との間にワイヤーからなる補強層が形成されているため、伝熱係数が大きくなり、例えば火災等が生じ、この火災により発生する熱がホース内を通過するガソリンに伝達し、その結果、引火爆発等が生じるといふ問題を有している。

【0005】この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐サワーガソリン性、耐ガソリン透過性、耐火災性等の性能に優れ、しかも低コストで煩雑な工程を経由せず得られる自動車燃料配管用ホースの提供をその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明の自動車燃料配管用ホースは、内層と、上記内層の外周に形成された中間層と、上記中間層の外周に形成された外層とを備えた自動車燃料配管用ホースであって、上記内層がフッ素系樹脂によって形成され、上記中間層がフッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成され、上記外層がゴム弾性材によって形成されているという構成をとる。

【0007】

【作用】すなわち、本発明者らは、燃料配管用ホースとして要求される性能を低下させることなく、コストを低く抑えるために一連の研究を重ねた。その結果、フッ素系樹脂によって内層を形成し、上記内層の外周に上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂を用いて中間層を形成し、さ

らに上記中間層の外周にゴム弾性材を用いて外層を形成すると、フッ素系樹脂を薄肉形成しても上記中間層にフッ素系樹脂以外の合成樹脂を用いることで、耐圧性等の強度を確保することができ、高価なフッ素系樹脂の使用量を低減することができる。したがって、低コスト化が図られ、各層の押出工程のみの連続製造工程で作製されるため煩雑な工程を必要としなくなる。

【0008】つぎに、この発明を詳しく説明する。

【0009】この発明の自動車燃料配管用ホースは、フッ素系樹脂で内層を形成し、上記内層の外周にフッ素系樹脂以外の合成樹脂で中間層を形成し、上記中間層の外周にゴム弾性材で外層を形成して得られる。

【0010】上記内層の形成材料としては、フッ素系樹脂が用いられる。上記フッ素系樹脂としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体(ECTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(FEP)、フッ化アルコキシエチレン樹脂(PFA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(ETFE)等があげられる。

【0011】上記中間層の形成材料には、上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂が用いられ、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂があげられる。上記ポリアミド樹脂としては、脂肪族系、芳香族系等特に限定するものではなく、従来公知のものがあげられ、ラクタムの重合物、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合物およびこれらの共重合体およびブレンド物等があげられる。具体的には、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11またはナイロン12とナイロン666のブレンド体等を用いるのが好適である。

【0012】また、上記ポリエステル系樹脂は、従来公知の方法、すなわち、多価アルコールと多塩基酸との縮合重合体により形成される。通常、ジオールとジカルボン酸を縮合重合することにより得られる。

【0013】上記ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジジオール、キシリレングリコール、ヘキサヒドロキシリレングリコール、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等があげられる。

【0014】また、上記ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニレンエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二

酸、ヘキサデカン二酸、ヘキサデセン二酸、オクタデカン二酸、オクタデセン二酸、エイコサン二酸、エイコセン二酸、1, 10-ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等があげられる。

【0015】なかでも、上記1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸の縮合重合体であるポリブチレンテレフタレートが好適に用いられる。

【0016】上記外層の形成材料としては、ECO, CSM, ゴム状塩素化ポリエチレン(CPE), アクリルゴム(ACM), クロロブレンゴム(CR), NBR-塩化ビニル樹脂(PVC)の混合物, EPDM, イソブチレン-イソブレンゴム(IIR), ハロゲン化ブチルゴム等があげられる。

【0017】この発明の自動車燃料配管用ホースは、上記各原料を用いて例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、まず、フッ素系樹脂を用いてマンドレル上に押出成形機から押し出して内層管状体を得る。つぎに、上記内層管状体の外周面に、フッ素系樹脂以外の合成樹脂を押し出して中間層を形成する。そして、上記中間層の外周に、ゴム弾性材を押し出すことにより外層を形成し、ついで加熱加硫によって一体化してマンドレルを抜き取ることにより、3層構造の自動車燃料配管用ホースを製造することができる。なお、上記マンドレルは用いなくてもよい。また、上記3層構造を同時に押し出して形成してもよい。この場合の加硫条件は、通常、温度150～160℃、時間30～60分に設定される。

【0018】このようにして得られる自動車燃料配管用ホースを図1に示す。図において、1はフッ素系樹脂からなる内層、2はフッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層、3はゴム弾性材からなる外層を示している。そして、この発明の自動車燃料配管用ホースにおいて、各層の厚みは、内層1が50μm～0.5mmの範囲内、中間層2が0.6～1.2mmの範囲内に、そして外層3が0.5～5mmの範囲内に設定することが好ましい。特に好ましくは、内層1は0.2±0.1mm、中間層2は0.8±0.2mm、外層3は2±1mmである。このように、フッ素系樹脂を用いて形成される内層1の厚みを薄肉に形成することにより低コスト化が実現される。しかも、内層1の厚みを薄肉に形成しても、フッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層2によって高強度を付与することができる。

【0019】また、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、図2に示すように、上記フッ素系樹脂によって形成される内層1と、フッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成される中間層2との間に、接着層4が形成されたものがあげられる。このように接着層4を形成することで、内層1と中間層2の両者の接着性の向上が図られる。上記接着層形成材料としては、フッ素系

樹脂とポリアミド系樹脂とのブレンド材料等があげられる。そして、上記接着層4は、一般に、内層1を形成したあとに、上記接着層形成材料を塗布することにより形成される。また、内層1、接着層4、中間層2は同時に押し出して形成してもよい。

【0020】さらに、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、得られる自動車燃料配管用ホースの強度の向上のために、図3に示すように、フッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成される中間層2と、ゴム弾性材からなる外層3との間に、補強糸の編組からなる補強層5が形成されたものがあげられる。上記補強層5は、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維等の合成繊維や綿繊維等の天然繊維を主体とする糸のブレード編みやスパイラル編み等によって形成される。

【0021】そして、図4に示すように、上記内層1と中間層2との間に接着層4が設けられ、かつ上記中間層2とゴム弾性材からなる外層3との間に上記補強層5が設けられたものがあげられる。上記接着層4および補強層5の形成材料および層形成方法は、上記と同様である。

【0022】また、上記接着層4の形成により内層1と中間層2との接着性を向上させる以外に、例えば内層1を形成した後、内層1表面に接着処理を施してもよい。上記接着処理としては、火炎処理、コロナ処理、スパッタリング処理、フッ素を除去して表面を活性化させるNa処理等があげられる。

【0023】

【発明の効果】以上のように、この発明の自動車燃料配管用ホースは、フッ素系樹脂からなる内層と、上記内層の外周に形成されるフッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層と、上記中間層の外周に形成されるゴム弾性材からなる外層とを備えている。このため、耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性、強度等に優れている。しかも、上記形成材料からなる中間層によって全体の強度を保持することが可能となり、耐火炎性に優れ、かつ高価なフッ素系樹脂の使用量を抑制することができる。したがって、低コスト化が実現する。さらに、構成が簡単であり、煩雑な工程を経由する必要がなく、より高価な原料の使用量抑制と相俟って一層の低コスト化が実現する。

【0024】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0025】

【実施例1, 2】下記の表1に示す材料を用い、前記の製法に従って目的とする3層構造の自動車燃料配管用ホース(内径6mm)を作製した。

【0026】

【表1】

		実施例1	実施例2
内層	材質	PVDF	CTFE
	厚み (mm)	0.2	0.1
中間層	材質	ナイロン12	ポリブチレン テレフタレート
	厚み (mm)	0.8	1.0
外層	材質	ECO	CSM
	厚み (mm)	2.0	2.0

【0027】

【実施例3】内層と中間層との間に、フッ素系樹脂（PVDF）とナイロンとの混合物からなる接着剤を用いて従来公知の方法により接着層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして図2に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0028】

【実施例4】中間層と外層との間に、ナイロン糸を用いてスパイラル編みによる補強層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして図3に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0029】

【実施例5】内層と中間層との間に、フッ素系樹脂（PVDF）とナイロンとの混合物からなる接着剤を用いて従来公知の方法により接着層を形成し、ついで中間層と外層との間に、ナイロン糸を用いてスパイラル編みによる繊維補強層をそれぞれ形成した。それ以外は実施例1と同様にして図4に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0030】

【比較例】下記の表2に示す材料を用いた。そして、下記の材料のうち最内層形成材料および中間層形成材料を用いて押出機によって2層を同時に押出しながら2層構造を作製し、さらに上記2層中間層の外周にプラスメッキワイヤーからなる補強層を従来公知の方法により形成した。ついで、補強層の外周に下記の表2に示す材料を用いて最外層を形成した。このようにしてホースを得た。

【0031】

【表2】

		比較例
最内層	材質	フッ素樹脂
	厚み (mm)	0.2
中間層	材質	EPDM
	厚み (mm)	1.0
補強層	材質	プラスメッキワイヤー
	厚み (mm)	0.4~0.6
最外層	材質	CSM
	厚み (mm)	1.5

【0032】このようにして得られた実施例1~5品および比較例品のホースについて、破裂圧力、耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性、耐火炎性について測定、評価した。その結果を下記の表3~表4に示す。なお、上記特性は下記の評価方法にしたがって測定した。

【0033】〔破裂圧力〕ホースが破裂するまで連続加圧（水圧）を行い、ホースが破裂またはピンホールによる漏れの発生までの最高圧力を測定した。

【0034】〔耐ガソリン透過性〕試験用ガソリンと、試験用ガソリンとメタノールを50:50（容量比）の割合で混合した混合ガソリンの2種類を準備した。そして、これらを各ホース内に封入し、40℃の温度下に放置して、その重量減少量（ $g/m^2 \cdot day$ ）を測定した。一方、実施例品および比較例品のホースと同一内径で、内層がフッ素系ゴム（FKM）、中間層がECO

で、上記中間層の外周にECOからなる最外層が形成され、かつ上記中間層と最外層との間に補強糸からなる補強層が形成された従来のホースを用いて上記と同様の測定をした。そして、上記従来のホースの測定値を1とし、これを基準に上記実施例品および比較例品のホースの耐ガソリン透過性を表示した。

【0035】〔耐サワーガソリン性〕ホースの中をサワーガソリンを循環させ、ホース内面に発生するクラック等の異常を確認した。条件は、温度40～60℃、循環圧力は2.5kgf/cm²であった。その結果、全く*

*異常が確認されなかったものを◎、ほとんど異常が確認されなかったものを○、異常が確認されたものを×とした。

【0036】〔耐火災性〕3～4kgf/cm²にエア一加圧したホースに700～800℃の火炎を接炎してからバーストするまでの時間を測定した。そして、その結果、従来のものよりも長かったものを○、従来と同等のものを×とした。

【0037】

【表3】

		実 施 例		
		1	2	3
破壊圧力 (kgf/cm ²)		80～100	100～120	80～100
耐ガソリン 透過性	試験用ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
	混合ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
耐サワーガソリン性		◎	◎	◎
耐火災性		○	○	○

【0038】

※ ※【表4】

		実 施 例		比 較 例
		4	5	
破壊圧力 (kgf/cm ²)		200以上	200以上	200以上
耐ガソリン 透過性 *	試験用ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
	混合ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
耐サワーガソリン性		◎	◎	◎
耐火災性		○	○	×

【0039】上記表3の結果から、比較例品は耐火災性に劣っていることがわかる。これに対して、実施例品はいずれも耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性および耐火災性に対して優れた性能を有していることがわかる。しかも、最内層であるフッ素系樹脂の厚みが薄いままで上記のような良好な性能を有しており、高価なフッ素系樹脂の使用量を抑制することでき、低コスト化を図ることが可能となる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の自動車燃料配管用ホースを示す断面図である。

【図2】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成を示す断面図である。

*を示す断面図である。

【図3】この発明の自動車燃料配管用ホースのさらに他の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

【図4】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成*

- 1 内層
2 中間層
3 外層

【手続補正書】

【提出日】平成4年11月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】上記中間層の形成材料には、上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂が用いられ、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂があげられる。上記ポリアミド樹脂としては、脂肪族系、芳香族系等特に限定するものではなく、従来公知のものがあげられ、ラクタムの重合物、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合

物およびこれらの共重合体およびブレンド物等があげられる。具体的には、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11またはナイロン12とナイロン66のブレンド体等を用いるのが好適である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】

【表4】

		実 施 例		比 較 例
		4	5	
破壊圧力 (kgf/cm ²)		100～ 120	100～ 120	200以上
耐ガソリン 透過性	試験用ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
	混合ガソリン	0.5以下	0.5以下	0.5以下
耐サワーガソリン性		◎	◎	◎
耐火災性		○	○	×

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

F16L 11/08

識別記号

庁内整理番号

Z 7123-3J

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第2部門第4区分
【発行日】平成11年(1999)12月21日

【公開番号】特開平6-234190
【公開日】平成6年(1994)8月23日
【年通号数】公開特許公報6-2342
【出願番号】特願平4-209014
【国際特許分類第6版】

B32B 25/08
1/08
7/02
27/30
F16L 11/04
11/08

【FI】

B32B 25/08
1/08 B
7/02
27/30 D
F16L 11/04
11/08 Z

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】自動車燃料配管用ホース

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内層と、上記内層の外周に形成された中間層と、上記中間層の外周に形成された外層とを備えた自動車燃料配管用ホースであって、上記内層がフッ素系樹脂によって形成され、上記中間層がフッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成され、上記外層がゴム弾性材によって形成されていることを特徴とする自動車燃料配管用ホース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、ガソリン等の液体および気体等の配管用に用いられる自動車燃料配管用ホースに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、自動車等において使用される燃料配管自身として、あるいはその連結用として用いられる燃料配管用ホースには、種々の材料およびこれを用いて得られる様々な構造を有するものが使用されてい

る。例えば、(A)フッ素ゴム(FKM)を用いて形成される最内層の外周に、エピクロルヒドリン-エチレンオキサイド-アリルグリシジルエーテルの三元共重合体(ECO)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、クロロスルホン化ポリエチレンゴム(CSM)等のゴム材料からなる中間層が形成され、上記中間層の外周に、ECOまたはCSMからなる最外層が形成され、しかも上記中間層と最外層との間に補強糸の編組による補強層が形成されたホースがあげられる。

【0003】一方、上記(A)のホースの他に、(B)フッ素樹脂からなる最内層の外周に、ゴム材料からなる中間層が形成され、さらに上記中間層の外周に、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)等のゴム材料からなる最外層が形成された都市ガス等のガスの輸送用ホースが提案されている(特開昭62-171581号公報)。上記ホースは、例えば液化天然ガス(LPG)の輸送用として用いられ、使用時に高圧となることから、耐圧性を向上させるために上記中間層と最外層との間にプラスチックワイヤーの補強層が形成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(A)のホースは、自動車燃料配管用ホースとしての各種性能、例えば耐サワーガソリン性(ガソリンが高温で酸化されパーオキサイドを含むようになり、このサワーガソリンに対する耐性)、耐ガソリン透過性に優れてはいるが、製造上、各層の肉厚が一定厚み以上必要であ

り、高価なフッ素ゴムを多く使用することになりコストが高くなる、押出成形—編組—押出成形—加硫という煩雑な工程を経由しなければならない等の問題を有している。また、上記(B)のホースは、ガス用であるが、これを例えば自動車の燃料配管用ホースに用いると、中間層と最外層との間にワイヤーからなる補強層が形成されているため、伝熱係数が大きくなり、例えば火災等が生じ、この火災により発生する熱がホース内を通過するガソリンに伝達し、その結果、引火爆発等が生じるという問題を有している。

【0005】この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐サワーガソリン性、耐ガソリン透過性、耐火災性等の性能に優れ、しかも低コストで煩雑な工程を経由せずに得られる自動車燃料配管用ホースの提供をその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明の自動車燃料配管用ホースは、内層と、上記内層の外周に形成された中間層と、上記中間層の外周に形成された外層とを備えた自動車燃料配管用ホースであって、上記内層がフッ素系樹脂によって形成され、上記中間層がフッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成され、上記外層がゴム弾性材によって形成されているという構成をとる。

【0007】

【作用】すなわち、本発明者らは、燃料配管用ホースとして要求される性能を低下させることなく、コストを低く抑えるために一連の研究を重ねた。その結果、フッ素系樹脂によって内層を形成し、上記内層の外周に上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂を用いて中間層を形成し、さらに上記中間層の外周にゴム弾性材を用いて外層を形成すると、フッ素系樹脂を薄肉形成しても上記中間層にフッ素系樹脂以外の合成樹脂を用いることで、耐圧性等の強度を確保することができ、高価なフッ素系樹脂の使用量を低減することができる。したがって、低コスト化が図られ、各層の押出工程のみの連続製造工程で作製されるため煩雑な工程を必要としなくなる。

【0008】つぎに、この発明を詳しく説明する。

【0009】この発明の自動車燃料配管用ホースは、フッ素系樹脂で内層を形成し、上記内層の外周にフッ素系樹脂以外の合成樹脂で中間層を形成し、上記中間層の外周にゴム弾性材で外層を形成して得られる。

【0010】上記内層の形成材料としては、フッ素系樹脂が用いられる。上記フッ素系樹脂としては、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体(ECTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(FEP)、ヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチ

レンとビニリデンフルオライドの共重合体(THV)、フッ化アルコキシエチレン樹脂(PFA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体(ETFE)等があげられる。

【0011】上記中間層の形成材料には、上記フッ素系樹脂以外の合成樹脂が用いられ、例えばポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂があげられる。上記ポリアミド樹脂としては、脂肪族系、芳香族系等特に限定するものではなく、従来公知のものがあげられ、ラクタムの重合物、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合物およびこれらの共重合体およびブレンド物等があげられる。具体的には、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11またはナイロン12とナイロン66のブレンド体等を用いるのが好適である。

【0012】また、上記ポリエステル系樹脂は、従来公知の方法、すなわち、多価アルコールと多塩基酸との縮合重合体により形成される。通常、ジオールとジカルボン酸を縮合重合することにより得られる。

【0013】上記ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、キシリレングリコール、ヘキサヒドロキシリレングリコール、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等があげられる。

【0014】また、上記ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニレンエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘキサデセン二酸、オクタデカン二酸、オクタデセン二酸、エイコサン二酸、エイコセン二酸、1,10-ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等があげられる。

【0015】なかでも、上記1,4-ブタンジオールとテレフタル酸の縮合重合体であるポリブチレンテレフタレートが好適に用いられる。

【0016】上記外層の形成材料としては、ECO、CSM、ゴム状塩素化ポリエチレン(CPE)、アクリルゴム(ACM)、クロロブレンゴム(CR)、NBR-塩化ビニル樹脂(PVC)の混合物、EPDM、イソブチレン-イソブレンゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム等があげられる。

【0017】この発明の自動車燃料配管用ホースは、上記各原料を用いて例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、まず、フッ素系樹脂を用いてマンドレル上に押出成形機から押し出して内層管状体を得る。つぎに、上記内層管状体の外周面に、フッ素系樹脂以外の合成樹脂を押し出して中間層を形成する。そし

て、上記中間層の外周に、ゴム弾性材を押し出すことにより外層を形成し、ついで加熱加硫によって一体化してマンドレルを抜き取ることにより、3層構造の自動車燃料配管用ホースを製造することができる。なお、上記マンドレルは用いなくてもよい。また、上記3層構造を同時に押し出して形成してもよい。この場合の加硫条件は、通常、温度150～160℃、時間30～60分に設定される。

【0018】このようにして得られる自動車燃料配管用ホースを図1に示す。図において、1はフッ素系樹脂からなる内層、2はフッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層、3はゴム弾性材からなる外層を示している。そして、この発明の自動車燃料配管用ホースにおいて、各層の厚みは、内層1が50μm～0.5mmの範囲内、中間層2が0.6～1.2mmの範囲内に、そして外層3が0.5～5mmの範囲内に設定することが好ましい。特に好ましくは、内層1は0.2±0.1mm、中間層2は0.8±0.2mm、外層3は2±1mmである。このように、フッ素系樹脂を用いて形成される内層1の厚みを薄肉に形成することにより低コスト化が実現される。しかも、内層1の厚みを薄肉に形成しても、フッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層2によって高強度を付与することができる。

【0019】また、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、図2に示すように、上記フッ素系樹脂によって形成される内層1と、フッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成される中間層2との間に、接着層4が形成されたものがあげられる。このように接着層4を形成することで、内層1と中間層2の両者の接着性の向上が図られる。上記接着層形成材料としては、フッ素系樹脂とポリアミド系樹脂とのブレンド材料等があげられる。そして、上記接着層4は、一般に、内層1を形成したあとに、上記接着層形成材料を塗布することにより形成される。また、内層1、接着層4、中間層2は同時に押し出して形成してもよい。

【0020】さらに、この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成として、得られる自動車燃料配管用ホースの強度の向上のために、図3に示すように、フッ素系樹脂以外の合成樹脂によって形成される中間層2と、ゴム

弾性材料からなる外層3との間に、補強糸の編組からなる補強層5が形成されたものがあげられる。上記補強層5は、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維等の合成繊維や綿繊維等の天然繊維を主体とする糸のブレード編みやスパイラル編み等によって形成される。

【0021】そして、図4に示すように、上記内層1と中間層2との間に接着層4が設けられ、かつ上記中間層2とゴム弾性材からなる外層3との間に上記補強層5が設けられたものがあげられる。上記接着層4および補強層5の形成材料および層形成方法は、上記と同様である。

【0022】また、上記接着層4の形成により内層1と中間層2との接着性を向上させる以外に、例えば内層1を形成した後、内層1表面に接着処理を施してもよい。上記接着処理としては、火炎処理、コロナ処理、スパッタリング処理、フッ素を除去して表面を活性化させるNa処理等があげられる。

【0023】

【発明の効果】以上のように、この発明の自動車燃料配管用ホースは、フッ素系樹脂からなる内層と、上記内層の外周に形成されるフッ素系樹脂以外の合成樹脂からなる中間層と、上記中間層の外周に形成されるゴム弾性材からなる外層とを備えている。このため、耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性、強度等に優れている。しかも、上記形成材料からなる中間層によって全体の強度を保持することが可能となり、耐火炎性に優れ、かつ高価なフッ素系樹脂の使用量を抑制することができる。したがって、低コスト化が実現する。さらに、構成が簡単であり、煩雑な工程を経由する必要がなく、より高価な原料の使用量抑制と相俟って一層の低コスト化が実現する。

【0024】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0025】

【実施例1、2】下記の表1に示す材料を用い、前記の製法に従って目的とする3層構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0026】

【表1】

		実施例 1	実施例 2
内層	材質	PVDF	CTFE
	厚み (mm)	0.2	0.1
中間層	材質	ナイロン12	ポリブチレン テレフタレート
	厚み (mm)	0.8	1.0
外層	材質	ECO	CSM
	厚み (mm)	2.0	2.0

【0027】

【実施例3】内層と中間層との間に、フッ素系樹脂（PVDF）とナイロンとの混合物からなる接着剤を用いて従来公知の方法により接着層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして図2に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0028】

【実施例4】中間層と外層との間に、ナイロン糸を用いてスパイラル編みによる補強層を形成した。それ以外は実施例1と同様にして図3に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0029】

【実施例5】内層と中間層との間に、フッ素系樹脂（PVDF）とナイロンとの混合物からなる接着剤を用いて従来公知の方法により接着層を形成し、ついで中間層と外層との間に、ナイロン糸を用いてスパイラル編みによる繊維補強層をそれぞれ形成した。それ以外は実施例1と同様にして図4に示す構造の自動車燃料配管用ホース（内径6mm）を作製した。

【0030】

【比較例】下記の表2に示す材料を用いた。そして、下記の材料のうち最内層形成材料および中間層形成材料を用いて押出機によって2層を同時に押出しながら2層構造を作製し、さらに上記2層中間層の外周にブラスメッキワイヤーからなる補強層を従来公知の方法により形成した。ついで、補強層の外周に下記の表2に示す材料を用いて最外層を形成した。このようにしてホースを得た。

【0031】

【表2】

		比較例
最内層	材質	フッ素樹脂
	厚み (mm)	0.2
中間層	材質	EPDM
	厚み (mm)	1.0
補強層	材質	ブラスメッキワイヤー
	厚み (mm)	0.4～0.6
最外層	材質	CSM
	厚み (mm)	1.5

【0032】このようにして得られた実施例1～5品および比較例品のホースについて、破裂圧力、耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性、耐火災性について測定、評価した。その結果を下記の表3～表4に示す。なお、上記特性は下記の評価方法にしたがって測定した。

【0033】〔破裂圧力〕ホースが破裂するまで連続加圧（水压）を行い、ホースが破裂またはピンホールによる漏れの発生までの最高圧力を測定した。

【0034】〔耐ガソリン透過性〕試験用ガソリンと、試験用ガソリンとメタノールを50：50（容量比）の割合で混合した混合ガソリンの2種類を準備した。そして、これらを各ホース内に封入し、40℃の温度下に放置して、その重量減少量（ $g/m^2 \cdot day$ ）を測定した。一方、実施例品および比較例品のホースと同一内径で、内層がフッ素系ゴム（FKM）、中間層がECO

で、上記中間層の外周にＥＣＯからなる最外層が形成され、かつ上記中間層と最外層との間に補強糸からなる補強層が形成された従来のホースを用いて上記と同様の測定をした。そして、上記従来のホースの測定値を１とし、これを基準に上記実施例品および比較例品のホースの耐ガソリン透過性を表示した。

【００３５】〔耐サワーガソリン性〕ホースの中をサワーガソリンを循環させ、ホース内面に発生するクラック等の異常を確認した。条件は、温度４０～６０℃、循環圧力は２．５ｋｇｆ／ｃｍ^２であった。その結果、全く

異常が確認されなかったものを◎、ほとんど異常が確認されなかったものを○、異常が確認されたものを×とした。

【００３６】〔耐火災性〕３～４ｋｇｆ／ｃｍ^２にエア－加圧したホースに７００～８００℃の火炎を接炎してからバーストするまでの時間を測定した。そして、その結果、従来のものよりも長かったものを○、従来と同等のものを×とした。

【００３７】

【表３】

		実 施 例		
		１	２	３
破壊圧力 (ｋｇｆ／ｃｍ ^２)		８０～１００	１００～１２０	８０～１００
耐ガソリン 透過性	試験用ガソリン	０．５以下	０．５以下	０．５以下
	混合ガソリン	０．５以下	０．５以下	０．５以下
耐サワーガソリン性		◎	◎	◎
耐火災性		○	○	○

【００３８】

【表４】

		実 施 例		比 較 例
		４	５	
破壊圧力(ｋｇｆ／ｃｍ ^２)		１００～ １２０	１００～ １２０	２００以上
耐ガソリン 透過性	試験用ガソリン	０．５以下	０．５以下	０．５以下
	混合ガソリン	０．５以下	０．５以下	０．５以下
耐サワーガソリン性		◎	◎	◎
耐火災性		○	○	×

【００３９】上記表３の結果から、比較例品は耐火災性に劣っていることがわかる。これに対して、実施例品はいずれも耐ガソリン透過性、耐サワーガソリン性および耐火災性に対して優れた性能を有していることがわかる。しかも、最内層であるフッ素系樹脂の厚みが薄いままで上記のような良好な性能を有しており、高価なフッ素系樹脂の使用量を抑制することでき、低コスト化を図

ることが可能となる。さらに外層がゴム弾性材であるため、ホース配管時に他のホースや装置との接触による摩擦に対する耐性（耐干渉性）、自動車走行時の石跳ね等物理的衝撃に対する耐性（耐衝撃性）も優れている。

【図面の簡単な説明】

【図１】この発明の自動車燃料配管用ホースを示す断面図である。

【図 2】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成を示す断面図である。

【図 3】この発明の自動車燃料配管用ホースのさらに他の構成を示す断面図である。

【図 4】この発明の自動車燃料配管用ホースの他の構成

を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 内層
- 2 中間層
- 3 外層